

**PCT** WELTORGANISATION  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VER  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT



WO 9602465A1

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C01G 49/00, C01F 7/00, C08K 7/00,  
C08L 57/08, 27/06

A

Veröffentlichungsdatum:

1. Februar 1996 (01.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02715

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1995 (12.07.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 25 266.8

16. Juli 1994 (16.07.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MET-  
ALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT  
[DE/DE]; Reuterweg 14, D-60323 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHILLER, Michael  
[DE/AT]; A-9601 Arnoldstein 267 (AT). EBNER, Paul  
[AT/AT]; A-9601 Arnoldstein 185 (AT). DOLLESCHAL,  
Klaus [AT/AT]; Burgenlandstrasse 37, A-9500 Villach  
(AT). PACHER, Karoline [AT/AT]; Rosenbichler Strasse  
15, A-9556 Liebenfels (AT). SUMMERER, Christina  
[AT/AT]; Gartenstrasse 87, A-9542 Afritz (AT).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, JP, US, europäisches  
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: LATTICE LAYER COMPOUNDS AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: SCHICHTGITTERVERBINDUNGEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

Lattice layer compounds have the general formula (I):  $\text{Li}_a\text{Me}^{\text{II}}_{b-c}\text{Me}^{\text{III}}_{b-c}(\text{OH})_d\text{A}^{n-}_e \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , in which  $\text{Me}^{\text{II}}$  stands for Mg, Ca, Zn and/or  $\text{Sn}^{2+}$ ;  $\text{Me}^{\text{III}}$  stands for Al and/or  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{A}^{n-}$  stands for an anion of  $n$  valence or for a mixture of anions, and the indices lie in the following ranges:  $0 < a \leq 1$ ,  $2 \leq b \leq 6$ ,  $-0.5 \leq c \leq 0.5$  and  $m = 0$  to 5,  $d$  and  $e$  are different from 0 and are selected so that a neutral molecule is obtained. Also disclosed is the use of these lattice layer compounds as stabilisers or stabilising components for halogenated polymers.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Schichtgitterverbindungen der allgemeinen Formel (I)  $\text{Li}_a\text{Me}^{\text{II}}_{b-c}\text{Me}^{\text{III}}_{b-c}(\text{OH})_d\text{A}^{n-}_e \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , worin  $\text{Me}^{\text{II}}$  Mg, Ca, Zn und/oder  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Me}^{\text{III}}$  Al und/oder  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{A}^{n-}$  ein Anion der Wertigkeit  $n$  oder ein Gemisch von Anionen ist, wobei die Indizes im Bereich von  $0 < a \leq 1$ ,  $2 \leq b \leq 6$ ,  $-0.5 \leq c \leq 0.5$  sowie  $m = 0$  bis 5 liegen,  $d$ ,  $e$  ungleich 0 sind und so gewählt werden, daß ein neutrales Molekül erhalten wird. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtgitterverbindungen als Stabilisatoren oder Stabilisatorkomponenten für halogenhaltige Polymere.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

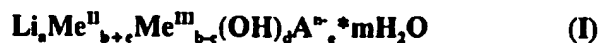
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LJ	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Schichtgitterverbindungen und deren Verwendung

### Beschreibung:

Die Erfindung betrifft Schichtgitterverbindungen der allgemeinen Formel



worin

$\text{Me}^{\text{II}}$  Mg, Ca, Zn und/oder  $\text{Sn}^{2+}$

$\text{Me}^{\text{III}}$  Al und/oder  $\text{Fe}^{3+}$

$\text{A}^{n-}$  ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch von Anionen ist, wobei die Indizes im Bereich von

$$0 < a \leq 1 ,$$

$$2 \leq b \leq 6 ,$$

$$-0.5 \leq c \leq 0.5 \text{ sowie}$$

$$m = 0 \text{ bis } 5$$

liegen, d, e ungleich 0 sind und so gewählt werden, daß ein neutrales Molekül erhalten wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Schichtgitterverbindungen als Stabilisatoren oder Stabilisatorkomponenten für halogenhaltige Polymere.

Ein halogenhaltiges thermoplastisches Harz, wie z.B. Polyvinylchlorid (PVC), geht bei Durchführung einer Schmelzverformung in eine Polyenstruktur über, wobei Salzsäure eliminiert und das Polymere verfärbt wird. Um die Thermostabilität des Polymeren zu verbessern, ist es üblich, Metallcarboxylate als Stabilisatoren in das Harz einzuarbeiten. Da jedoch die Einarbeitung der Stabilisatoren allein bei einem längeren Schmelzformverfahren zu einem sogenannten Metallverbrennen führen kann, welches eine Schwärzung des Polymeren hervorruft, ist es allgemeine Praxis,

einen Costabilisator, wie z.B. Polyole (wie Pentaerythritol), organische Phosphorigsäureester (wie Triphenylphosphit), Epoxyverbindungen (wie epoxidiertes Sojaöl), zuzusetzen.

Da basische Bleisalze ebenso wie andere schwermetallhaltige Stabilisatoren als toxisch eingestuft werden, versucht man Stabilisierungsalternativen zu finden. Es sind eine Vielzahl von Kombinationen aus anorganischen und organischen Substanzen als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere bekannt. In den Dokumenten DE 30 19 632 und EP 0 189 899 werden Hydrotalcite als Stabilisatoren vorgeschlagen. Diese Substanzen sind Mischungen aus Ca/Zn-Metallcarboxylaten hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Hitzestabilität und die Transparenz der mit ihnen stabilisierten Harze überlegen. Allerdings kann durch die Verwendung von Hydrotalciten das Problem der Verfärbung des Polymeren während der Verarbeitung nicht gelöst werden. Gemäß Dokument EP 0 063 180 wird vorgeschlagen, zur Lösung dieses Problems Kombinationen aus Hydrotalciten und 1,3-Diketoverbindungen zu verwenden.

In dem Dokument EP 0 139 931 werden basische Verbindungen, die Kombinationen aus ein- und zweiwertigen Kationen oder aus zwei- und dreiwertigen Kationen mit diversen Anionen darstellen, als Stabilisatoren offenbart. Diese Substanzen, insbesondere die in den Beispielen dargestellten, sind als aluminiumreiche Hydrotalcite oder Verbindungen mit hohem Hydrotalcitanteil anzusehen. In Mischungen mit Zn-Metallcarboxylaten führt ihr Zusatz zu halogenhaltigen Harzen zu einer Verbesserung der Hitzestabilität. Jedoch kann auch durch die Verwendung von derartigen Substanzen das Problem der Verfärbung des Polymeren während der Verarbeitung nicht gelöst werden. Wie oben vorgeschlagen, müssen zur Lösung dieses Problems Kombinationen mit 1,3-Diketoverbindungen verwendet werden.

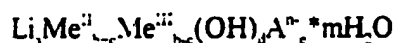
In den Dokumenten DE 39 41 902 und DE 41 06 411 bzw. DE 40 02 988 und DE 41 06 404 sowie DE 41 03 881 werden basische Calcium-Aluminium-Hydroxy-Phosphite bzw. basische

Calcium-Aluminium-Hydroxy-Carboxylate sowie Hydrocalumite als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere, insbesondere PVC, vorgeschlagen. Diese Substanzen sind Stabilisator-Mischungen mit Hydrotalciten in ihrer Wirkung auf die Hitzestabilität und die Transparenz der damit stabilisierten Harze unterlegen. Weiterhin können durch die Verwendung derartiger Substanzen mit Hydratwasser Probleme bei der Verarbeitung des halogenhaltigen Harzes durch die Abspaltung des Kristallwassers auftreten (vgl. M. Meyn "Doppelhydroxide und Hydroxiddoppelsalze - Synthese, Eigenschaften und Anionenaustauschverhalten", Dissertation, Kiel 1991). Im Dokument EP-A-0 256 872 wird vorgeschlagen, diesen Nachteil durch die Zugabe von feinstteiligem Magnesiumoxid zu beheben.

In den Dokumenten DE 41 03 916 und DE 41 06 403 werden basische Hydroxyverbindungen aus zwei- und dreiwertigen Metallionen, die als "nicht vom Hydrotalcittyp" definiert werden, u.a. als PVC-Stabilisatoren offenbart. Diese Substanzen sind gleichfalls Stabilisator-Mischungen mit Hydrotalciten hinsichtlich ihrer hitzestabilisierenden Wirkung und der Transparenz der stabilisierten Produkte unterlegen. Weiterhin können auch hier bei der Verwendung derartiger Substanzen mit Hydratwasser Probleme bei der Verarbeitung des halogenhaltigen Harzes durch die Abspaltung des Kristallwassers auftreten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Schichtgitterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige Polymere eignen, ohne die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, und die insbesondere als nichttoxisch eingestuft werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung von Schichtgitterverbindungen der allgemeinen Formel



worin

$\text{Me}^{\text{II}}$  Mg, Ca, Zn und/oder  $\text{Sn}^{2+}$

$\text{Me}^{\text{III}}$  Al und/oder  $\text{Fe}^{3+}$

$\text{A}^n$  ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch von Anionen ist, wobei die Indizes im Bereich von

$$0 < a \leq 1,$$

$$2 \leq b \leq 6,$$

$$-0.5 \leq c \leq 0.5 \text{ sowie}$$

$$m = 0 \text{ bis } 5$$

liegen, d. e ungleich 0 sind und so gewählt werden, daß ein neutrales Molekül erhalten wird.

Bekannt ist, daß lösliche Lithiumverbindungen, die als Stabilisatoren in halogenhaltigen Polymermassen eingesetzt werden, die Wasseraufnahmefähigkeit dieser Harze erhöhen. Bei Kabelisolierungen verschlechtert sich dadurch die isolierende Wirkung und bei Druckwasserrohren verringert sich die Belastbarkeit durch den Wasserinnendruck. Lithiumcarbonat hat keine stabilisierende Wirkung, Lithiumhydroxid dagegen weist eine gute stabilisierende Wirkung auf, wobei jedoch die Anfangsfarbe und der Farbverlauf ungünstig beeinflusst werden. Lithiumoxid zeigt analoge Stabilisatoreigenschaften auf halogenhaltige Polymermassen wie Lithiumhydroxid, wobei jedoch auch hier die Hydrophilie nachteilig ist. Stabilisatorgemische, die Lithiumoxid enthalten, sind nicht lagerstabil. Bekannt sind Lithiumsalze mit Fettsäuren, insbesondere Stearinsäure, als PVC-Stabilisatoren. So wird im Dokument DE-A-1 115 460 eine Kombination aus Lithiumstearat und Glycerinmono-(acetylrizinoleat) zur Verwendung als PVC-Stabilisator beschrieben. Allerdings haben diese Stabilisatoren keine kommerzielle Bedeutung erlangt. Zum einen, weil eine Schmelzreaktion von Lithiumstearat nur schwer möglich ist (Schmelzpunkt von Lithiumstearat: 200 bis 215°C), zum anderen, weil für die Herstellung über eine Fällungsreaktion lösliche Lithiumsalze, wie z.B. das Hydroxid oder das Chlorid benötigt werden, die beide vergleichsweise teuer sind. Im Gegensatz zu bekannten Stabilisatoren, wie Kalkhydrat, Magnesium- und Lithiumhydroxid nehmen die

erfindungsgemäßen Verbindungen kein Kohlendioxid aus der Luft auf. Die erfindungsgemäßen Schichtgitterverbindungen sind im Gegensatz zu Lithiumhydroxid schwer löslich. Sie weisen im Gegensatz zu Hydrotalciten eine deutlich reduzierte Hydrophilie auf, die sich in einer geringeren Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft zeigt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Substanzen halogenhaltigen, thermoplastischen Harzen und den daraus hergestellten Teilen eine höhere Hitzestabilität im Vergleich zu halogenhaltigen, thermoplastischen Harzen und den daraus hergestellten Teilen, die nicht die erfindungsgemäßen Substanzen enthalten, verleihen. Die erfindungsgemäßen Substanzen verhindern Verfärbungen bei der Herstellung von z.B. Hart-PVC-Extrudaten. Sowohl der Farbverlauf als auch die Bewitterungsstabilität der mit den erfindungsgemäßen Substanzen stabilisierten Probekörpern sind besser als bei solchen Probekörpern, die nicht die erfindungsgemäßen Substanzen enthalten. Im Gegensatz zu strukturell vergleichbarem dreibasischem Bleisulfat wird die Transparenz von transparenten halogenhaltigen Harzen durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen nicht verschlechtert.

Die Schichtgitterverbindungen werden dadurch erhalten, daß man im wässrigen Medium Lithiumhydroxide, -oxide und/oder dessen in Hydroxid umwandelbare Verbindungen, Metall-(II)-hydroxide, -oxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen der genannten Metalle und Aluminium- und/oder Eisen-(III)-hydroxide und/oder deren in Hydroxide umwandelbare Verbindungen sowie Säuren und/oder deren Salze bzw. Gemische davon bei einem pH-Wert von 8 bis 10 und bei Temperaturen von 20 bis 250°C miteinander umsetzt und das erhaltene feste Reaktionsprodukt abtrennt.

Das aus der oben beschriebenen Umsetzung direkt anfallende Reaktionsprodukt kann nach bekannten Verfahren vom wässrigen Reaktionsmedium abgetrennt werden, vorzugsweise durch Filtration. Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsproduktes erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, beispielsweise

durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstands bei Temperaturen von beispielsweise 60 bis 150°C, vorzugsweise bei 90 bis 120°C.

Für die Umsetzung kann im Falle des Aluminiums sowohl feinteiliges, aktives Metall-(III)-hydroxid in Kombination mit Natriumhydroxid als auch ein  $\text{NaAlO}_2$  eingesetzt werden. Lithium- bzw. das Metall-(II) kann in Form von feinteiligem Lithiumoxid oder -hydroxid oder Mischungen daraus bzw. von feinteiligem Metall-(II)-oxid oder -hydroxid oder Mischungen der genannten Metalle verwendet werden. Die entsprechenden Säureanionen können in unterschiedlich konzentrierter Form z.B. direkt als Säure oder aber als Salz eingesetzt werden.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen etwa 20 bis 250°C, weiter im besonderen zwischen etwa 60 und 180°C. Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich. Bei den erfindungsgemäßen Substanzen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Bei ihrer Anwendung als Stabilisatoren spalten die erfindungsgemäßen, getrockneten Schichtgitterverbindungen bei den für Hart-PVC üblichen Verarbeitungstemperaturen von 160 bis 200°C kein Wasser oder ein anderes Gas ab, so daß in den Formteilen keine störende Blasenbildung auftritt.

Das Anion in der allgemeinen Formel I  $\text{A}^-$  kann Sulfat, Sulfit, Sulfid, Thiosulfat, Peroxid, Peroxosulfat, Hydrogenphosphat, Hydrogenphosphit, Carbonat, Halogenide, Nitrat, Nitrit, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Hydrogensulfit, Hydrogensulfid, Dihydrogenphosphat, Dihydrogenphosphit, Monocarbonsäureanionen wie Acetat und Benzoat, Amid, Azid, Hydroxyd, Hydroxylamid, Hydrazid, Acetylacetonat, Phenolat, Pseudohalogenide, Halogenite, Halogenate, Perhalogenate,  $\text{I}_3^-$ , Permanganat, Dianionen von Dicarbonsäuren wie Phthalat, Oxalat, Maleat oder Fumarat, Bisphenolate, Phosphat, Pyrophosphat, Phosphit, Pyrophosphit, Trianionen von Tricarbonsäuren wie Citrat, Trisphenolate



u.v.m sowie Gemische der genannten Anionen sein. Unter diesen sind Hydroxid, Carbonat, Phosphit und Maleat bevorzugt.

Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der erfindungsgemäßen Substanzen in halogenhaltigen thermoplastischen Harzen können dieselben mit einer höheren Fettsäure, z.B. Stearinsäure, einem anionischen oberflächenaktiven Agens, einem Silankuppler, einem Titanat-Kuppler, einem Glycerinfettsäureester oberflächenbehandelt sein.

Die erfindungsgemäßen Substanzen der Formel I können in vorteilhafter Weise als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze verwendet werden. Beispiele für derartige Harze sind PVC, Polyvinylidenchlorid, chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, chloriertes Polypropylen oder chloriertes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Schichtgitterverbindungen als Stabilisatoren für Harze vom PVC-Typ, d.h. Vinylchlorid-Homopolymere und Copolymere von Vinylchlorid mit anderen Monomeren.

Es können auch vorteilhaft zusätzlich bekannte Co-Stabilisatoren eingesetzt werden, z.B. Metallcarboxylate (Gruppe a).

1.3-Diketoverbindungen, organische Ester der phosphorigen Säure, der Polyole und der Aminosäurederivate (Gruppe b) führen zu einer deutlichen Verbesserung der Anfangsfarbe. Außerdem kann die Zugabe von zumindest einer Substanz (Gruppe c), die aus der Gruppe der Antioxidantien und der Epoxyverbindungen ausgewählt wurden, zu einer deutlichen Verbesserung des Farbverlaufs führen. Die Zugabe von zumindest einer Substanz (Gruppe b) plus mindestens einer Substanz (Gruppe c) ist sehr vorteilhaft.

Beispiele für die Metallcarboxylate (Gruppe a) sind die Salze höherer Fettsäuren, Naphthensäure von Metallen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Beispiele für geeignete Metalle der zweiten Gruppe sind Magnesium,

Calcium-, Strontium, Barium, Zink. Besonders vorteilhaft sind derartige Salze von höheren Fettsäuren, wie Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Rizinolsäure. Besonders wirksam für den Farbverlauf sind Zinksalze. Deshalb wird vorzugsweise mindestens ein Teil eines Zinksalzes einer höheren Fettsäure verwendet. Obgleich die obengenannten Metallcarboxylaten einzeln verwendet werden können, kann bei Verwendung von zwei oder mehreren Metallcarboxylaten der stabilisierende Effekt vergrößert werden.

Beispiele für die 1,3-Diketonverbindungen sind Dibenzoylmethan, Stearoylbenzoylmethan, Palmitoylbenzoylmethan, Myristoylbenzoylmethan, Lauroylbenzoylmethan, Benzoylacetone, Acetylacetone, Tribenzoylmethan, Diacetylacetobenzol, p-Methoxystearoylacetophenon, Acetoessigsäureester und Acetylacetone.

Beispiele für die Ester der phosphorigen Säure sind Triarylphosphite, wie Triphenylphosphit, Tris(p-nonylphenyl)phosphit (TNPP); Alkylarylphosphite, wie Monoalkyldiphenylphosphite, z.B. Diphenylisooctylphosphit, Diphenylisodecylphosphit und Dialkylmonophenylphosphite, wie Phenylidiisooctylphosphit, Phenylidiisodecylphosphit und Trialkylphosphite, wie Triisooctylphosphit, Tristearylphosphit.

Beispiele für die Polyole sind Trismethylolpropan, Di-(trismethylolpropan), Erythritol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Sorbitol, Mannitol.

Beispiele für die Aminosäurederivate sind Glycin, Alanin, Lysin, Tryptophan, Acetylmethionin, Pyrrolidoncarbonsäure,  $\beta$ -Aminocrotonsäure,  $\alpha$ -Aminoacrylsäure,  $\alpha$ -Aminoadipinsäure sowie die entsprechenden Ester. Die Alkoholkomponenten dieser Ester umfassen einwertige Alkohole, wie Methylalkohol, Ethylalkohol, Propylalkohol, i-Propylalkohol, Butylalkohol,  $\alpha$ -Ethylhexanol, Octylalkohol, i-Octylalkohol, Laurylalkohol, Stearylalkohol sowie Polyole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol,

Glycerol, Diglycerol, Trismethylolpropan, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Erythritol, Sorbitol, Mannitol.

Beispiele für die Antioxidantien sind 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol, 4,4'-Thiobis-(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-tert.-butylphenol), Stearyl-3-(3'-5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

Zu den Epoxyverbindungen gehören verschiedene tierische oder pflanzliche Öle, wie Epoxysojaöl, Epoxyrapsöl, epoxidierte Fettsäureester, wie epoxidiertes Epoxymethyloleat, Epoxybutyloleat, epoxidierte alicyclische Substanzen, Glycidether, wie Bisphenol-A-diglycidether, Bisphenol-F-diglycidether, Glycidester, wie Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, deren Polymere, Copolymere, und epoxidierte Polymere, wie epoxidiertes Polybutadien, epoxidiertes Acrylsäure-Butadien-Styren-Terpolymer (ABS).

Bevorzugte Dosiermengen (in Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Harz) für die erfindungsgemäßen Substanzen der Formel I sind 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 bis 3.

Bevorzugte Dosiermengen für die Co-Stabilisatoren sind.

Gruppe a) Metallcarboxylate: 0.1 bis 5, vorzugsweise 0.5 bis 3;

Gruppe b) 1,3-Diketoverbindungen, organische Phosphite, Polyole,

Aminosäurederivate: 0 bis 5, vorzugsweise 0.1 bis 3;

Gruppe c) Antioxidantien, Epoxyverbindungen: 0 bis 5, vorzugsweise 0.05 bis 4.

Insbesondere sind Kombinationen aus erfindungsgemäßen Substanzen der Formel I und Metallcarboxylaten als Stabilisatorgemische für halogenhaltige Harze bevorzugt.

Der erfindungsgemäß stabilisierten halogenhaltigen thermoplastischen Harzzusammensetzung können weiterhin die dem Fachmann bekannten Zusätze,

wie Füllstoffe, Gleitmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Antistatikmittel, oberflächenaktive Agentien, Schaumbildner, Schlagzähmodifizier, UV-Stabilisatoren, enthalten.

Gebrauchlich ist insbesondere die Zugabe eines Weichmachers. So können beispielsweise Phthalsäureester, wie Dioctylphthalat (DOP), aliphatische dibasische Säure-, Trimellithsäure-, Phosphat-, Fettsäureester, Epoxyweichmacher, Polyesterweichmacher, chloriertes Paraffin und ähnliche Weichmacher in geeigneten Mengenverhältnisse, bezogen auf das halogenhaltige thermoplastische Harz, zugegeben werden.

Als formgebende Verfahren, mit denen die erfindungsgemäß stabilisierten, halogenhaltigen thermoplastischen Harzzusammensetzung verarbeitbar sind, können das Kalandrieren, das Extrudieren, das Spritzgießen, das Blasformen oder andere Verfahren genannt werden.

Die Thermostabilität und die Anfangsfarbe sowie der Farbverlauf des halogenhaltigen thermoplastischen Harzes wird durch die Zugabe der erfindungsgemäßen Substanzen gemäß Formel I, insbesondere zusammen mit Metallcarboxylaten (Gruppe a) und vorzugsweise auch zusammen mit den Costabilisatoren (Gruppe b) oder/und (Gruppe c) in den angegebenen Mengen deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Harzzusammensetzungen weisen kein Plate-out-Phänomen während des Kalandrierens auf und erlaubt das Extrudieren im Langzeitbetrieb. Darüber hinaus sind die resultierenden Produkte frei von einer Verfärbung.

Die vorliegende Erfindung ist daher ein bemerkenswerter, neuer Beitrag zur Verarbeitung von PVC und anderen halogenhaltigen thermoplastischen Harzen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

## BEISPIELE

### 1. Herstellung der erfindungsgemäßen Substanzen

#### Beispiel 1

(Verbindg 1)

2 mol (80.0 g) Magnesiumoxid werden in 600 mL Wasser 30 min. gerührt. In 700 mL Wasser werden 2 mol (164.0 g) wasserfreies Natriumaluminat gelöst. In 150 mL Wasser wird 0.13 mol (5.5 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat gelöst und der Natriumaluminat-Lösung in rascher Reihenfolge die Lithiumhydroxid-Lösung und die MgO-Suspension beigegeben. Ein Temperatur-Anstieg auf 35°C wird beobachtet. Nach einer Stunde Rührzeit wird bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> auf pH 9.0 eingeleitet. Nach Carbonatisierung wird das überschüssige CO<sub>2</sub> auf pH 10.0 verkocht. Der Ansatz wird auf ein Volumen von drei Liter aufgefüllt und drei Stunden bei 80 bis 95°C behandelt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und drei Mal mit zwei Liter Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird über vier Stunden in Vakuum bei 130°C getrocknet.

Erhaltenes Produkt:  $\text{Li}_{0.26}\text{Mg}_{3.0}\text{Al}_{1.8}(\text{OH})_{17.7}\text{CO}_3$

Analyse: Li 0.30%, Mg 16.50%, Al 17.50%, CO<sub>2</sub> 7.50%

## Beispiel 2

(Verbindg 2)

1.5 mol (60.0 g) Magnesiumoxid werden in 600 mL Wasser 30 min. gerührt. In 700 mL Wasser werden 1.5 mol (123.0 g) wasserfreies Natriumaluminat gelöst. In 150 mL Wasser wird 0.275 mol (11.5 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat gelöst und der Natriumaluminat-Lösung in rascher Reihenfolge die Lithiumhydroxid-Lösung und die MgO-Suspension beigegeben. Ein Temperatur-Anstieg auf 35°C wird beobachtet. Nach einer Stunde Rührzeit wird bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> auf pH 9.0 eingeleitet. Nach Carbonatisierung wird das überschüssige CO<sub>2</sub> auf pH 10.0 verkocht. Der Ansatz wird auf ein Volumen von drei Liter aufgefüllt und drei Stunden bei 80 bis 95°C behandelt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und drei Mal mit zwei Liter Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird über vier Stunden in Vakuum bei 130°C getrocknet.

Erhaltenes Produkt:  $\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{3.10}\text{Al}_{2.95}(\text{OH})_{13.6}\text{CO}_3$

Analyse: Li 0.89%, Mg 17.30%, Al 18.40%, CO<sub>2</sub> 10.20%

## Beispiel 3

(Verbindg 3)

1.5 mol (60.0 g) Magnesiumoxid werden in 600 mL Wasser 30 min. gerührt. In 700 mL Wasser werden 1.2 mol (123.0 g) wasserfreies Natriumaluminat gelöst. In 150 mL Wasser wird 0.4 mol (16.8 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat gelöst und der Natriumaluminat-Lösung in rascher Reihenfolge die Lithiumhydroxid-Lösung und die MgO-Suspension beigegeben. Ein Temperatur-Anstieg auf 35°C wird beobachtet. Nach einer Stunde Rührzeit wird bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> auf pH 9.0 eingeleitet. Nach Carbonatisierung wird das überschüssige CO<sub>2</sub> auf pH 10.0 verkocht. Der Ansatz wird auf ein Volumen von drei Liter aufgefüllt und drei Stunden bei 80 bis 95°C behandelt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und drei Mal mit zwei Liter Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird über vier Stunden in Vakuum bei 130°C getrocknet.

Erhaltenes Produkt:  $\text{Li}_{0.80}\text{Mg}_{3.10}\text{Al}_{2.80}(\text{OH})_{13.4}\text{CO}_3$

Analyse: Li 1.10%, Mg 15.90%, Al 16.20%,  $\text{CO}_2$  9.50%

#### Beispiel 4

(Verbindg 4)

2.5 mol (100.0 g) Magnesiumoxid werden in 600 mL Wasser 30 min. gerührt. In 700 mL Wasser werden 2.5 mol (205.0 g) wasserfreies Natriumaluminat gelöst. In 150 mL Wasser wird 0.085 mol (3.6 g) Lithiumhydroxid-Monohydrat gelöst und der Natriumaluminat-Lösung in rascher Reihenfolge die Lithiumhydroxid-Lösung und die MgO-Suspension beigegeben. Ein Temperatur-Anstieg auf 35°C wird beobachtet. Nach einer Stunde Rührzeit wird bei Raumtemperatur  $\text{CO}_2$  auf pH 9.0 eingeleitet. Nach Carbonatisierung wird das überschüssige  $\text{CO}_2$  auf pH 10.0 verköcht. Der Ansatz wird auf ein Volumen von drei Liter aufgefüllt und sechs Stunden bei 10 bar und etwa 180°C druckbehandelt. Das Reaktionsprodukt wird abgenutscht und drei Mal mit zwei Liter Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird über vier Stunden in Vakuum bei 130°C getrocknet.

Erhaltenes Produkt:  $\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{5.10}\text{Al}_{4.80}(\text{OH})_{22.8}\text{CO}_3$

Analyse: Li 0.17%, Mg 18.20%, Al 19.00%,  $\text{CO}_2$  6.50%

Der Fachmann kann den Beispielen 1 bis 4 eine allgemeine Vorgehensweise entnehmen. Das Wesentliche der allgemeinen Arbeitsvorschrift besteht darin, daß

1. die stöchiometrischen Verhältnisse der Komponenten zum Erhalt der erfindungsgemäßen Substanzen und
2. bei Zugabe des/der Anion/en ein pH-Wert von 10 nicht entscheidend überschritten wird.

## Beispiele 5 bis 11

Es wurden folgende weitere erfindungsgemäße Verbindungen hergestellt:

Tab. 1:

<u>Beispiel</u>	<u>Formel</u>	<u>Verbindg</u>
5	$\text{Li}_{1,4}\text{Mg}_{1,2}\text{Al}_{1,1}(\text{OH})_{20}\text{CO}_3$	5
6	$\text{Li}_{1,5}\text{Mg}_{1,8}\text{Al}_{1,0}(\text{OH})_{28,1}\text{Fumarat}$	6
7	$\text{Li}_{1,6}\text{Mg}_{1,6}\text{Al}_{1,5}(\text{OH})_{17,6}(\text{Maleat})_{0,5}$	7
8	$\text{Li}_{1,9}\text{Mg}_{1,7}\text{Al}_{1,7}(\text{OH})_{22,4}(\text{Phthalat})_{0,5}$	8
9	$\text{Li}_{1,7}\text{Ca}_{1,0}\text{Al}_{1,0}(\text{OH})_{19,7}(\text{Phthalat})_{0,5}$	9
10	$\text{Li}_{1,2}\text{Ca}_{1,6}\text{Al}_{1,8}(\text{OH})_{19,8}(\text{CO}_3)_{2,0}$	10
11	$\text{Li}_{1,2}\text{Ca}_{1,6}\text{Al}_{1,6}(\text{OH})_{17,8}(\text{HPO}_3)_{0,2}$	11

## 2. Nichterfindungsgemäße Vergleichsverbindungen

## Beispiele 12 bis 13

<u>Beispiel</u>		<u>Verbindg</u>
12	Hydrotalcit $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12 (nicht hydrother- mal behandelt)
13	Hydrocalumit $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{HPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13



### 3. Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen als Stabilisatoren

In dem nachfolgenden Beispiel wird die Hitzestabilität nach dem MATHIS-Thermoofen-Test (MTT) und die Anfangsfarbe durch den Yellowness Index (YI 0min.) von PVC-Formkörpern, denen erfindungsgemäße Substanzen sowie zu Vergleichszwecken nicht erfindungsgemäße Substanzen zugesetzt wurden, bewertet.

Dazu wurden PVC-Harzmassen auf einem Laborwalzwerk fünf Minuten bei 180°C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten etwa 1 mm dicken Walzfell wurde ein Probestreifen von 10 mm Breite herausgeschnitten und im MATHIS-Thermo-Ofen bei 180°C getempert. Im Abstand von 10 min. wurde der Teststreifen 23 mm aus dem Ofen herausgefahren, bis sich eine Schwarzverfärbung zeigte.

Tab. 2: Testrezeptur

Rezeptur	1
PVC	100
Kreide	5
TiO <sub>2</sub>	4
Modifier	7
Fließhilfe	1
GM <sup>*)</sup>	0.3
Bisphenol A	0.1
Zinkstearat	1.5
Dipentaerythrit	0.9
Dibenzoylmethan	0.25
Probe	1

<sup>\*)</sup> Gleitmittel - Esterwachs

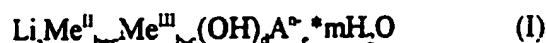
## Beispiel 14

Tab. 3: Ergebnisse der anwendungstechnischen Untersuchungen

<u>Verbindg</u>	<u>MTT/min.</u>	<u>YI 0min.</u>
ohne	75	6.8
1	150	6.3
2	160	7.2
3	155	6.4
4	140	5.2
5	145	5.9
6	170	7.6
7	150	5.8
8	165	6.1
9	155	5.4
10	140	5.3
11	140	6.1
12	125	9.3
13	105	5.0

## PATENTANSPRÜCHE

## 1. Schichtgitterverbindungen der allgemeinen Formel



worin

$\text{Me}^{\text{II}}$  Mg, Ca, Zn und/oder  $\text{Sn}^{2+}$

$\text{Me}^{\text{III}}$  Al und/oder  $\text{Fe}^{3+}$

$\text{A}^n$  ein Anion der Wertigkeit n oder ein Gemisch von Anionen ist, wobei die Indizes im Bereich von

$$0 < a \leq 1,$$

$$2 \leq b \leq 6,$$

$$-0.5 \leq c \leq 0.5 \text{ sowie}$$

$$m = 0 \text{ bis } 5$$

liegen, d. e ungleich 0 sind und so gewählt werden, daß ein neutrales Molekül erhalten wird.

2. Schichtgitterverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anion ( $\text{A}^n$ ) aus der Gruppe enthaltend Sulfat, Sulfit, Sulfid, Thiosulfat, Peroxid, Peroxosulfat, Hydrogenphosphat, Hydrogenphosphit, Carbonat, Halogenide, Nitrat, Nitrit, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Hydrogensulfit, Hydrogensulfid, Dihydrogenphosphat, Dihydrogenphosphit, Monocarbonsäureanionen wie Acetat und Benzoat, Amid, Azid, Hydroxyd, Hydroxylamid, Hydrazid, Acetylacetonat, Phenolat, Pseudohalogenide, Halogenite, Halogenate, Perhalogenate,  $\text{I}_3^-$ , Permanganat, Dianionen von Dicarbonsäuren wie Phthalat, Oxalat, Maleat oder Fumarat, Bisphenolate, Phosphat, Pyrophosphat, Phosphit, Pyrophosphit, Trianionen von Tricarbonsäuren wie Citrat, Trisphenolate sowie einem Gemisch von Anionen ausgewählt ist.

3. Verwendung der Schichtgitterverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Stabilisator oder Stabilisatorkomponente für halogenhaltige Polymere.
4. Stabilisator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß er weiterhin mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Metallcarboxylate enthält.
5. Stabilisator nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß er weiterhin mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe enthaltend 1,3-Diketoverbindungen, organische Ester der phosphorigen Säure, Epoxyverbindungen, Polyole und Aminosäurederivate enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 95/02715

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01G49/00 C01F7/00 C08K7/00 C08L57/08 C08L27/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01G C01F C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 207 811 (THE DOW CHEMICAL COMP) 7 January 1987 see page 5 - page 7 ---	1,2
A	US,A,4 400 431 (W.W. HENSLEE) 23 August 1983 see column 18 - column 19 ---	1,2
E	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-269583 & JP,A,06 200 103 (INOAC CORP) , 19 July 1994 see abstract ---	1-5
A	WO,A,92 15525 (BÄRLOCHER GMBH) 17 September 1992 see the whole document -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 1995

Date of mailing of the international search report

27.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-207811	07-01-87	AU-B- 595214	29-03-90
		AU-B- 5975486	22-01-87
		CN-A- 1063266	05-08-92
		DE-D- 3688954	07-10-93
		DE-T- 3688954	23-12-93
		JP-A- 62036007	17-02-87
		US-A- 4990268	05-02-91
		US-A- 5015409	14-05-91
		US-A- 5154932	13-10-92
		US-A- 5232627	03-08-93
		US-A- 5418271	23-05-95
		US-A- 5443761	22-08-95
US-A-4400431	23-08-83	AU-B- 7528981	05-04-82
		AU-B- 539040	06-09-84
		BE-A- 890233	04-03-82
		CA-A- 1172425	14-08-84
		DE-A- 3176531	23-12-87
		EP-A, B 0059212	08-09-82
		JP-C- 1697389	28-09-92
		JP-A- 2133314	22-05-90
		JP-B- 3067968	24-10-91
		WO-A- 8200820	18-03-82
WO-A-9215525	17-09-92	DE-A- 4106403	03-09-92
		AU-A- 1267492	06-10-92

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02715

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C01G49/00 C01F7/00 C08K7/00 C08L57/08 C08L27/06

Nach der internationalen Patenklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C01G C01F C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 207 811 (THE DOW CHEMICAL COMP) 7.Januar 1987 siehe Seite 5 - Seite 7 ---	1,2
A	US,A,4 400 431 (W.W. HENSLEE) 23.August 1983 siehe Spalte 18 - Spalte 19 ---	1,2
E	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-269583 & JP,A,06 200 103 (INOAC CORP) , 19.Juli 1994 siehe Zusammenfassung ---	1-5
A	WO,A,92 15525 (BÄRLOCHER GMBH) 17.September 1992 siehe das ganze Dokument -----	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Demonstration, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. November 1995

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

27. 11. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

LIBBERECHT, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02715

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-207811	07-01-87	AU-B- 595214	29-03-90
		AU-B- 5975486	22-01-87
		CN-A- 1063266	05-08-92
		DE-D- 3688954	07-10-93
		DE-T- 3688954	23-12-93
		JP-A- 62036007	17-02-87
		US-A- 4990268	05-02-91
		US-A- 5015409	14-05-91
		US-A- 5154932	13-10-92
		US-A- 5232627	03-08-93
		US-A- 5418271	23-05-95
		US-A- 5443761	22-08-95
US-A-4400431	23-08-83	AU-B- 7528981	05-04-82
		AU-B- 539040	06-09-84
		BE-A- 890233	04-03-82
		CA-A- 1172425	14-08-84
		DE-A- 3176531	23-12-87
		EP-A, B 0059212	08-09-82
		JP-C- 1697389	28-09-92
		JP-A- 2133314	22-05-90
		JP-B- 3067968	24-10-91
		WO-A- 8200820	18-03-82
		US-A- 4834798	30-05-89
WO-A-9215525	17-09-92	DE-A- 4106403	03-09-92
		AU-A- 1267492	06-10-92



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**